

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

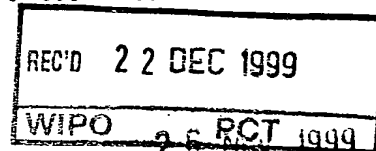
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FSU



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



EP99/3780

Bescheinigung

Die Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften eV in München/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Kristalline poröse Festkörper"

am 16. November 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole B 01 D, H 01 M und H 01 B der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 22. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 52 783.7

Wehner

PATENTANWÄLTE

European Patent Attorneys
European Trade Mark Attorneys

DIPL.-ING. **H. WEICKMANN**
DIPL.-ING. **F. A. WEICKMANN**
DIPL.-CHEM. **B. HUBER**
DR.-ING. **H. LISKA**
DIPL.-PHYS. DR. **J. PRECHTEL**
DIPL.-CHEM. DR. **B. BÖHM**
DIPL.-CHEM. DR. **W. WEISS**
DIPL.-PHYS. DR. **J. TIESMEYER**
DIPL.-PHYS. DR. **M. HERZOG**

POSTFACH 860 820
81635 MÜNCHEN

KOPERNIKUSSTRASSE 9
81679 MÜNCHEN

TELEFON (089) 4 55 63-0

TELEX 5 22 621

TELEFAX (089) 4 70 50 68

E-Mail email@weickmann.de

Unser Zeichen:

19043P DE/WWUBvo

Anmelder:

Max-Planck-Gesellschaft zur
Förderung der Wissenschaften e.V.
Hofgartenstraße 2

80539 München
DE

Kristalline poröse Festkörper

Kristalline poröse Festkörper

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft kristalline poröse Festkörper, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

10

Porösen Festkörpern ist in den vergangenen Jahren ein steigendes Interesse entgegengebracht worden. Sie vereinen die Eigenschaften eines massiven Festkörpers, wie mechanische Festigkeit, mit bestimmten anwendungsspezifischen Vorzügen, wie beispielsweise einem geringeren Gewicht, einer hohen Oberfläche, gegebenenfalls einer Durchlässigkeit für kleinere Moleküle bzw. Ausschluß größerer Moleküle etc. Wichtige Anwendungsgebiete für die porösen Materialien sind daher die Separationstechnik oder auch Katalyse.

15

20

Bisher bekannte poröse Festkörper bestehen aus keramischen Materialien mit geringer Leitfähigkeit und werden durch Precursormethoden oder Zersetzungsmethoden hergestellt. Sie sind daher als Leitermaterialien, z.B. in der Sensortechnik, nicht oder nur bedingt geeignet.

25

Es besteht somit ein Bedarf nach porösen Materialien mit einer Leitfähigkeit, die höher als die der bekannten porösen Keramiken ist.

30

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Festkörpers, gekennzeichnet durch die Schritte:

- (i) Herstellen eines fluiden Gemisches, umfassend eine erste Phase, welche eine oder mehrere anorganische ionische Komponenten enthält, und mindestens eine zweite Phase, wobei die erste Phase und die zweite Phase im festen Zustand im wesentlichen nicht mischbar sind,

- (ii) Abkühlen des fluiden Gemisches auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunkts, um ein festes Phasengemisch mit mindestens einer kristallinen ersten Phase und einer zweiten Phase zu bilden, und
- (iii) Entfernen der zweiten Phase.

5

Die Vorteile des hier beschriebenen Verfahrens bestehen in der Einfachheit der Herstellung von porösen leitfähigen Festkörpern, bei dem eine vorzugsweise eutektische Mischung von mindestens zwei festen Phasen, mindestens einer löslichen und einer unlöslichen Phase erzeugt wird. Die Morphologie der Phasen kann durch einfache Variation der Herstellungsbedingungen bzw. der Abschreckgeschwindigkeit beeinflußt werden. Durch das Entfernen der löslichen Phase wird ein offenes Porennetzwerk gebildet. Auf diese Weise sind poröse leitfähige, insbesondere ionenleitende Elektrokeramiken, die aufgrund der Mikrostruktur des Eutektikums eine hohe mechanische Stabilität besitzen, zugänglich. Die Bedeutung des Verfahrens liegt unter anderem darin, daß - wie in den Beispielen gezeigt - die erhaltenen hochporösen Materialien eine hohe Kontaktfläche bieten und somit von Bedeutung für die Verwendung in der Sensorik, beispielsweise in der Gassensorik, sind. Ebenso können die erfindungsgemäßen Festkörper auch als Behältnisse für einen Flüssigelektrolyten dienen. Aufgrund von Grenzflächenwechselwirkungen kann der Festkörper auf einfache Weise mit Elektrolytflüssigkeit gefüllt und deren anschließendes Auslaufen (Phasenseparation) verhindert werden.

10

15

20

25

Der durch das Verfahren resultierende poröse Festkörper besitzt eine im wesentlichen offenporige Struktur und aufgrund seines kristallinen Aufbaus eine hohe Leitfähigkeit, insbesondere eine ionische Leitfähigkeit. Die mittlere Porengröße ist durch die Struktur der herausgelösten Phase bedingt und kann daher über einen weiten Bereich variieren. So können die Poren beispielsweise eine Größenordnung von etwa 20 nm bis 5 μm in jeder Raumrichtung aufweisen. Auch anisotrope Porenstrukturen sind erhältlich, z.B. lamellare Porenstrukturen, die Porengrößen von 2 bis 3,5 μm x 500 nm

bis $1,5 \mu\text{m} \times 20 \text{ nm}$ bis 200 nm aufweisen können. Das Ausmaß der Porosität (Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen) hängt von den jeweiligen Anteilen der ersten und zweiten Phasen im Fluidgemisch ab und kann von etwa 10 bis 70%, vorzugsweise von 20 bis 50% reichen.

5

Das in Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Fluidgemisch enthält mindestens zwei Phasen, die im Fluidzustand, aber nicht im festen Zustand mischbar sind. Unter einem "Fluidzustand" werden eine Schmelze, oder auch beispielsweise ein Plasma verstanden. Die erste Phase enthält eine oder mehrere anorganische ionische Komponenten, insbesondere ionische Verbindungen wie etwa Salze. Bevorzugte Beispiele solcher Verbindungen sind wasserunlösliche Salze, z.B. Silberhalogenide, insbesondere AgCl.

10

15 Die zweite Phase umfaßt eine Substanz, die mit der ersten Phase im festen Zustand nicht mischbar ist und vorzugsweise im fluiden Zustand im wesentlichen mischbar ist. Vorzugsweise wird als zweite Phase eine wasserlösliche Salzverbindung verwendet, die mit der ersten Phase eine eutektische Mischung ausbilden kann. Wenn die erste Phase ein Silberhalogenid, z.B. AgCl ist, kann als zweite Phase ein Erdalkali- oder Alkalimetallhalogenid, z.B. KCl, RbCl oder/und CsCl verwendet werden. Besonders bevorzugt ist eine eutektische Mischung mit etwa 70 Mol-% AgCl und

20

25 Gemäß Schritt (ii) wird das fluide Gemisch auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunkts abgekühlt. Dabei entsteht ein Festkörper, der ein Phasengemisch mit mindestens einer ersten kristallinen Phase und einer zweiten, selektiv entfernbaren Phase enthält. Gegebenenfalls können noch weitere Phasen vorhanden sein, wobei diese Phasen selektiv entfernbare

30 lösliche Phasen oder/und im resultierenden porösen Festkörper verbleibende unlösliche Phasen sein können.

30

Durch die Abkühlgeschwindigkeit kann die Morphologie des resultierenden Festkörpers variiert werden. Gemäß einer Ausführungsform erfolgt das Abkühlen unter nicht-entmischenden Bedingungen (Abschrecken), wobei die Abkühlgeschwindigkeit ausreichend hoch ist, um ein Kristallwachstum und somit die Ausbildung größerer Kristalle zu verhindern. In diesem Fall liegt die Abkühlgeschwindigkeit vorzugsweise im Bereich von 10 bis 50°C/min und darüber. In anderen Fällen kann auch ein langsames Abkühlen erfolgen, um Kristallwachstum in einem gewünschten Ausmaß zu ermöglichen. So entsteht durch langsame Abkühlung eines nichteutektischen fluiden Gemisches zunächst eine fluide eutektische Zusammensetzung mit darin dispergierten Partikeln der ersten oder zweiten Phase, die dann bei Unterschreiten der eutektischen Temperatur erstarrt. Auf diese Weise kann ein poröser Festkörper hergestellt werden, der zwei oder mehrere hinsichtlich Größe oder/und Morphologie unterschiedliche Porenspezies aufweist.

Vorzugsweise weist das fluide Gemisch eine im wesentlichen eutektische Phasenzusammensetzung auf. Bei Abkühlen eines derartigen Gemisches können poröse Festkörper mit lamellarer Morphologie erhalten werden. Die Zusammensetzung des Gemisches liegt vorzugsweise im Bereich von ± 10 Mol%, insbesondere $\pm 2,5$ Mol% eines eutektischen Gemisches.

Die Entfernung der zweiten Phase aus dem Festkörper kann beispielsweise durch Lösungsmittlextraktion erfolgen, wenn die erste Phase in einem gegebenen Lösungsmittel unlöslich ist und die zweite Phase darin löslich ist. Vorzugsweise wird eine in wässrigen Medien (Wasser, wässrige Säuren oder Basen) lösliche zweite Substanz verwendet. Gegebenenfalls können jedoch auch organische Lösungsmittel zur Extraktion eingesetzt werden.

Alternativ zu einer Lösungsmittlextraktion kann die zweite Phase auch durch andere Methoden (chemische Reaktionen oder/und Erwärmen) entfernt werden.

Weiterhin betrifft die Erfindung einen porösen ionenleitfähigen Festkörper, der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.

Der poröse Festkörper kann unmittelbar zur weiteren Verwendung eingesetzt werden. Alternativ kann er jedoch auch zu kleineren Partikeln vermahlen und z.B. durch Pressen in eine andere Form überführt werden. Wenn der Festkörper aus einem ionenleitfähigen Material besteht, kann er in einer elektrochemischen Zelle als Elektrolyt, beispielsweise als Festelektrolyt oder als Träger für einen Flüssigelektrolyten eingesetzt werden. Die elektrochemische Zelle enthält üblicherweise mindestens zwei Elektroden (z.B. Meß- und Referenzelektrode) und den zwischen den Elektroden angeordneten Elektrolyten. Die Zelle kann als Sensor, z.B. als amperometrischer oder konduktometrischer Sensor zur Bestimmung von physikalischen Parametern, z.B. Temperatur, oder chemischen Parametern, z.B. gasförmigen Substanzen wie etwa H_2O , CO_2 und NH_3 eingesetzt werden. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen porösen Festkörper als Elektrolyte kann die Empfindlichkeit solcher Sensoren erheblich verbessert werden. Ein poröser AgCl-Festkörper ist insbesondere für die Bestimmung von NH_3 geeignet.

Der poröse Festkörper ist auch für andere Anwendungen (Fluidträger, Separationstechniken, Katalyse) geeignet. Hierzu können die Poren des Festkörpers gegebenenfalls noch mit weiteren Substanzen, z.B. Metallen, Metalloxiden oder auch mit Biomolekülen, belegt werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele weiter erläutert, in Verbindung mit den beigefügten Figuren, worin:

Figur 1a eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der lamellaren Struktur ist, welche durch Abkühlen eines fluiden Gemisches einer eutektischen Zusammensetzung von AgCl und KCl (30 Mol% KCl, 70 Mol% AgCl) erhalten wurde,

Figur 1b eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des nach Herauslösen der KCl-Phase erhaltenen porösen AgCl-Festkörpers ist,

5 Figur 2a ein Diagramm ist, das die reversible Änderung der Leitfähigkeit in einem porösen AgCl-Festkörper bei Wechsel von einer Ar- zu einer NH_3 -Atmosphäre und zurück zeigt, und

Figur 2b die Änderung der Leitfähigkeit in einem porösen AgCl-Festkörper in Abwesenheit und Anwesenheit eines Flüssigelektrolyten (0,5 M bzw. 1 M AgNO_3) in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt.

Beispiele

1. Herstellung eines porösen AgCl-Festkörpers

AgCl (70 Mol%) und KCl (30 Mol%) werden in einem vorgeheizten Ofen auf 350 °C erhitzt. Die homogene Schmelze wird durch Herausnehmen aus dem Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird das KCl durch Eintauchen in destilliertes Wasser herausgelöst und der resultierende Festkörper 24 h an Luft getrocknet. Es wird ein poröser, mechanisch stabiler Festkörper erhalten. Die Porosität entspricht dem KCl-Gehalt.

Die Struktur des Festkörpers vor und nach der KCl-Extraktion ist in den Figuren 1a und 1b gezeigt.

2. Bestimmung von NH_3

Der poröse AgCl-Festkörper gemäß Beispiel 1 wird zu einem Pulver vermahlen, das anschließend durch uniaxiales Pressen mit einem Druck von

etwa 30 kN/cm² zu Pellets mit einem Durchmesser von etwa 1 cm gepreßt wird.

Ein Pellet wird zwischen zwei Elektroden angeordnet, um einen NH₃-Sensor herzustellen. Für die Elektroden wird Silberpaste verwendet.

Figur 2a zeigt die Änderung der Leitfähigkeit der porösen AgCl-Probe in Gegenwart von NH₃ bzw. Inertgas (Argon). Es wird eine reproduzierbare und reversible rasch auftretende Leitfähigkeitsänderung proportional zur NH₃-Konzentration gemessen.

3. Flüssigelektrolyt-Träger

Ein gemäß Beispiel 1 hergestellter poröser AgCl-Festkörper wird mit Flüssigelektrolyt (AgNO₃) gefüllt. Aufgrund der Kapillarkräfte wird der Flüssigelektrolyt leicht von dem porösen Festkörper aufgenommen und darin gehalten. Figur 2b zeigt die Änderung der Leitfähigkeit eines porösen AgCl-Festkörpers in Gegenwart und Abwesenheit von AgNO₃ (0,5 M und 1 M) in Abhängigkeit von der Temperatur. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, ist der poröse AgCl-Festkörper als Träger für Flüssigelektrolyten hervorragend geeignet.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Festkörpers,
gekennzeichnet durch die Schritte:
 - (i) Herstellen eines fluiden Gemisches, umfassend eine erste Phase, welche eine oder mehrere anorganische ionische Komponenten enthält, und mindestens eine zweite Phase, wobei die erste Phase und die zweite Phase im festen Zustand im wesentlichen nicht mischbar sind,
 - (ii) Abkühlen des fluiden Gemisches auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunkts, um ein festes Phasengemisch mit mindestens einer ersten kristallinen Phase und einer zweiten Phase zu bilden, und
 - (iii) Entfernen der zweiten Phase.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man das Abkühlen unter nicht-entmischenden Bedingungen durchführt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das fluide Gemisch eine im wesentlichen eutektische Zusammensetzung aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man in Schritt (iii) die zweite Phase mittels Lösungsmittel-extraktion entfernt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zweite Phase eine in wässrigen Medien lösliche Substanz ist.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die erste Phase ein wasserunlösliches Salz ist.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zweite Phase ein wasserlösliches Salz ist, das mit der ersten
Phase eine eutektische Mischung bilden kann.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die erste Phase AgCl umfaßt und die zweite Phase ein Alkalime-
tallhalogenid umfaßt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Gemisch aus 70 Mol-% AgCl und 30 Mol-% KCl gebildet
wird.
- 25 10. Poröser ionenleitfähiger Festkörper, erhältlich durch ein Verfahren
nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Elektrochemische Zelle, die als Elektrolyten einen porösen Festkörper
nach Anspruch 10 enthält.
- 30 12. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Poren des Festkörpers mit einem Fluid gefüllt sind.

13. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Fluid ein Flüssigelektrolyt ist.
- 5 14. Verwendung eines Festkörpers oder einer elektrochemischen Zelle
nach einem der Ansprüche 11 bis 13 als Sensor.
15. Verwendung nach Anspruch 14 zur Bestimmung von Gasen.
- 10 16. Verwendung eines Festkörpers nach Anspruch 10 in der Separations-
technik oder in der Katalyse.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen porösen kristallinen Festkörper sowie ein
5 Verfahren zu dessen Herstellung. Solche poröse Festkörper sind beispiels-
weise geeignet zur Verwendung in Sensoren und als Container für
Flüssigelektrolyte.

10

vo 16. November 1998

Abbildung 1a



Abbildung 1b

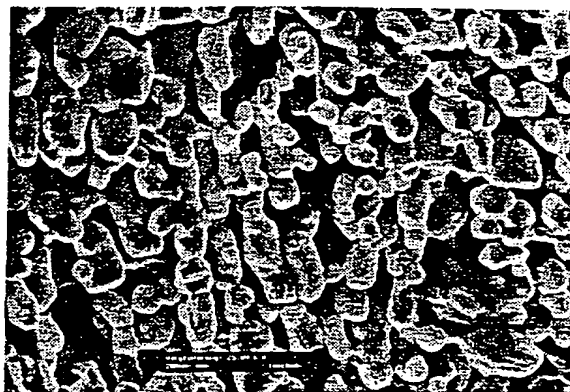


Abbildung 2a

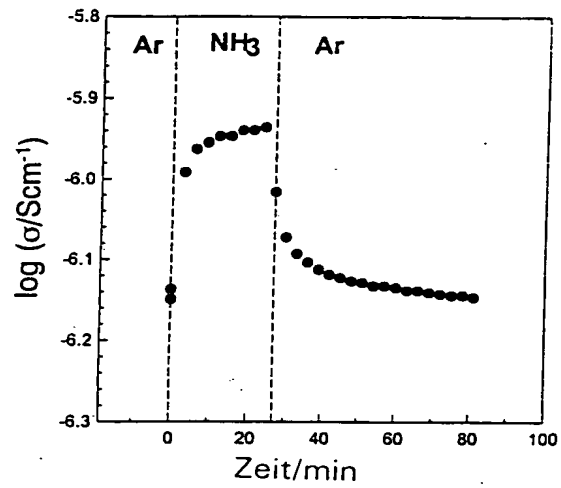
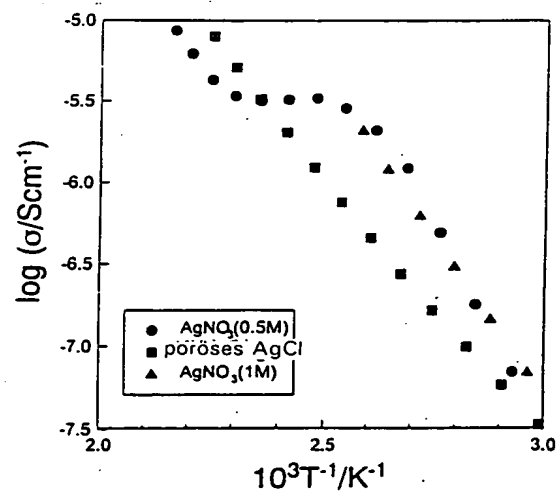


Abbildung 2b



THIS PAGE BLANK (USPTO)